

きた。

2. AsO_4^{3-} を還元するさいの HCl の濃度は従来の方法では 10N 以上、低温還元の場合は 12N が適当であつた。

3. またこのさいの加熱温度および時間は、HCl の濃度 12N を条件として 45°C, 30mn が適当で、同じ条件で 90°C, 30mn の場合よりも良好な結果が得られた。そしてこの方法をとることにより As の揮散、析出した Met. As の再溶解のおそれが少なくなるので、還流冷却器の使用が省略でき操作が容易となつた。

4. さらにこのような低温還元では Ti の影響の少ないことがわかつた。したがつてこの方法では Ti を特に多量に含有するもの以外は炭素鋼の場合と同様に $HClO_4$

で処理することが可能であつて操作を区別する手数が省けるようになった。

文 献

- 1) 神宮, 山田: 学振報告 19 委 2713 (昭和 27)
- 2) 増田, 古宮: 学振報告 19 委 3678 (昭和 30)
- 3) 加藤: 学振報告 19 委 3821 (昭和 30)
- 4) 森本: 学振報告 19 委 3823 (昭和 30)
- 5) JIS: K 8006 (1951) 3
- 6) R. H. Steinberg and E. W. Smith: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), 392
- 7) 神森, 山口: 学振報告 19 委 4310 (昭和 31)
- 8) 神森: 日本金属学会誌, 20 (1956) 446

(昭和 31 年 10 月寄稿)

鑄鉄中のガス分析法について*

下 村 俊 彦**・山 本 正 登**

DETERMINATION OF GASES IN CAST IRON

Toshihiko Shimomura and Masato Yamamoto

Synopsis:

One may find in the various literatures and data, etc. the theories stating the influence which the gas composition in cast iron gives to its quality, the fact of which is too obvious to require any argument. But the results stated in the above data are quite different, lacking unity of method of determination for cast iron in comparison with the case of steel.

The authors made examination about the sampling method and, at the same time, compared and examined the 900°C vacuum-heating method with the vacuum-fusion method of carbon spiral type. And the following conclusions were found.

- 1) Regarding the H_2 analysis value, the data of the vacuum-fusion method mostly showed higher value and was more accurate than that of the vacuum heating method.
- 2) Also, in case of cast iron, the exhaust of gas from specimen was recognized at the room temperature. By holding the gas catcher using mercury under the condition of about 95°C temp, it was possible to complete catching for about 1/120 hours as compared with the case of leaving it at the room temperature alone.
- 3) In case of the metal moulding, 10mmφ mould was the best.
- 4) Instead of method of the metal moulding and mercury cooling the author tried and examined the method of silica tube suction and outside-running-water cooling and found that the latter was more simple, sanitary and economical. The silica tube having inside dia. of 8 mmφ was the best. And the opaque will do, too.

I. 緒 言

鑄鉄中のガス成分がその黒鉛化、ならびに鑄巣の生因について密接な関係を有すること、またその化学成分がほぼ等しくても溶解法や素材の過去の履歴によつて種々

その組織や性質が変化することは周知の事実である。しかるに従来鑄鉄中のガス分析に関する研究は銅にく

* 昭和 31 年 3 月 16 日中国四国支部鉄鋼技術発表会にて講演

** 三菱造船株式会社, 広島造船所

らべて比較的数少く、また時に見受けられる文献についてみてもその結果がきわめてまちまちであることに気付く。これはガスの存在する状態が鋼にくらべてやや複雑であるとともに、その偏析がきわめて多いことにも原因するものと思われるが、一つにはその定量法ならびに試料採取法などについても種々問題が多く、学振法としても未だに鉄と鋼とを同一扱いしている現状よりしてもつともな事と思われる。

筆者等は従来より O_2 分析は炭素螺旋式抵抗炉による真空溶融法により実施し、 H_2 分析は学振法に準じてさらにこれに検討を加えた $900^\circ C$ 真空加熱法により実施してきた。これは当時 H_2 をも対象にした溶融法の試料採取法が確立されていなかったためにかゝる方法を講じたわけであつて、その後必要に迫られて O_2 、 H_2 をも対象にした試料採取法を検討して実施した溶融法と $900^\circ C$ 加熱法による H_2 値の比較を行つた結果、ある特定範囲のものについては加熱法にても大差なく実施し得るが、大半は溶融法の方が高値を示すことがわかつた。

また H_2 を対象にした試料採取法を検討し、従来の金型鑄込水銀中冷却法による煩雑性を避けた石英管吸上流水冷却法を確立し従来法にくらべて精度、再現性もよくしかも操作はきわめて簡易にして現場的な良法であることを認めた。

II. 分析装置および操作

真空加熱法による分析装置は学振法に準じて自製したもので、炉はニクロム炉、およびエレマ炉を併用した。試料は $10\text{mm}\phi$ 銅製金型に鑄込み水銀中冷却後はただちに常温ガス捕集器に貯へてガス放出の完了するまで放置する。常温放出の認められた場合はただちに定量を行い、試料は取出してグラインダー研磨、エメリー O_2 仕上げを行つて、常法通り洗滌したる後、 $900^\circ C$ 加熱法により定量を行つて計算的に全 H_2 量を求める。

使用した真空溶融装置は Fig. 1 および Fig. 2 に示すごとく自製のもので、溶融炉は炭素螺旋抵抗式、定圧測容式を採用した。炉の消費電力は空焼温度 $1900^\circ C$ で 82V 、 27A 、定量温度 $1650^\circ C$ で 67V 、 21A 程度で、トランスおよび炭素抵抗器をシリーズに使用して温度の調節保持はきわめて容易に行い得る。またその中心部のルッポ容量は約 55g の試料を溶し得る。

ガス抽出装置は水銀拡散ポンプ 2 個、滴下管 3 本を使用して能率化を計り、ガス分析装置は普通の型の微量ガス分析装置を使用した。



Fig. 1. Gas analysis apparatus by vacuum fusion method.



Fig. 2. Carbon spiral furnace.

III. 常温放出 H_2 について

まづ定量法の如何を問はず問題になるのが凝固後常温常圧において逸出する H_2 のあつかいである。溶鋼の場合には短時間のうちにもその含まれる H_2 の一部は容易に拡散し、常温においてもきわめて大量の H_2 の放出が認められることはすでに明らかな事実であるが、溶銑についてはこの常温放出現象は測定者によりまちまちであつて一致しない。

筆者等は Fig. 3 に示すような捕集装置を使用して実施してきた。これは鋼の場合にも同様であるが、常温に放置した場合にガスの放出が完了するのに 3~6 週間を要し、安定化するまで放置して定量するとすれば実験がきわめて長期にわたることが多いが、図に示すごとく加熱装置を附加して $95^\circ C$ 程度に保持すれば Fig. 4 に示すごとくきわめて短時間内に放出を完了せしめることができた。

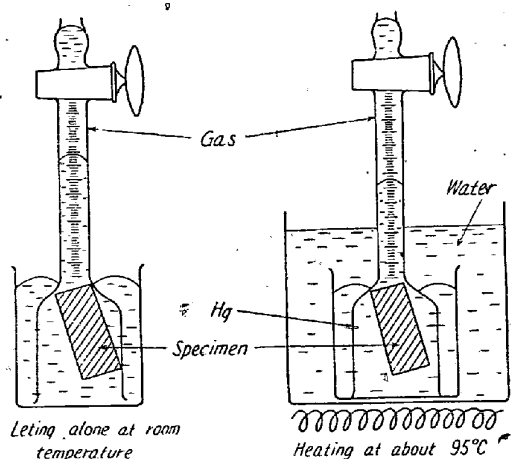


Fig. 3. Section of gas catcher using mercury.

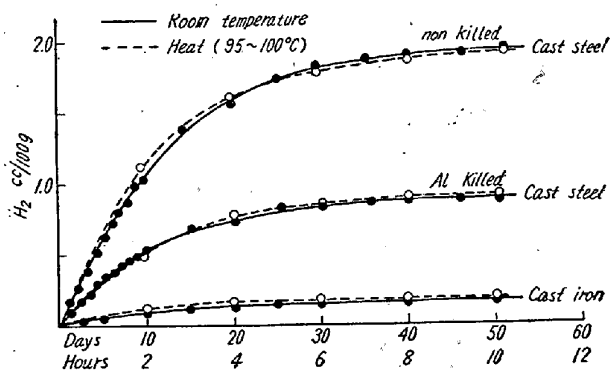


Fig. 4. Diffusion of hydrogen from steel and iron stored in mercury.

このような加温法により鑄鉄について測定した結果は Table 1 に示すごとく全く H₂ の放出が認められないものと、Total H₂ に対して約 8% 程度の放出が認められるものがあり、その相違は溶解法の相違にのみよるものか、他に化学成分、ガス量の多寡により変化するものかなお検討中である。

Table 1. Variation of the hydrogen caught in Hg and vacuum.

| Sample | H ₂ cc/100g (Caught in Hg) | H ₂ cc/100g (Caught in vacuum) | H ₂ cc/100g (Total) | H ₂ caught in Hg/H ₂ total (%) | Chemical composition | | |
|-------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------|--|----------------------|------|------|
| | | | | | C% | Si% | Mn% |
| Cast steel (Non-killed) | 1.76 | 1.40 | 3.16 | 55.0 | 0.21 | 0.32 | 0.64 |
| | 2.17 | 1.02 | 3.19 | 68.3 | 0.18 | 0.17 | 0.23 |
| Cast steel (Al killed) | 0.93 | 2.27 | 3.20 | 29.1 | 0.21 | 0.32 | 0.64 |
| | 0.76 | 2.10 | 2.86 | 26.5 | 0.18 | 0.17 | 0.23 |
| Cast iron (cupola) | 0.55 | 2.18 | 2.73 | 20.2 | 3.51 | 1.97 | 0.55 |
| | 0.28 | 1.92 | 2.20 | 12.7 | 3.44 | 2.01 | 0.49 |
| | 0.21 | 2.13 | 2.34 | 0.9 | 3.49 | 1.90 | 0.47 |
| Cast iron (Kryptol) | 0.17 | 1.56 | 1.73 | 8.8 | 3.59 | 2.39 | 0.42 |
| | 0.016 | 0.51 | 0.526 | 0.93 | 3.18 | 2.13 | 0.42 |
| | 0.000 | 2.56 | 2.560 | 0.00 | 3.06 | 1.80 | 0.50 |

いずれにして鑄鉄の常温放出 H₂ 量は鋼にくらべれば格段に少量ではあるが明らかに認められる事実と、また同一溶鉄については白鉄化したものよりも灰鉄の方が放出量の多いことを認めた。

以上の事実より、鑄鉄の H₂ 分析試料は白鉄、灰鉄を問わずいずれも一応捕集装置に入れて約 12h 放置したる後分析することとした。

IV. 真空加熱法における諸問題

鑄鉄に対する加熱法の可否を論ずるに当り、鋼の場合との相違点を考えてみると、鑄鉄はその冷却速度の相違により含まれる炭素の一部かあるいはほとんど全部が化合状のセメントイドになるか、黒鉛として析出するかにわかれる。H₂ 分析試料とする場合、徐冷することにより黒鉛を少しでも析出せしめると H₂ の一部が吸蔵されるために誤差を生ずるゆえ完全に白鉄化を要することは今日までの定説であり、またその冷却方法についても鋼の場合のごとく凝固後ただちに水冷することは鑄割れを生じて高値を示すことが多いので一般に水銀冷却法が採用されている。

これらのことは各測定者により共通な事実であるが、鑄型、試料表面の荒さ、抽出温度などについてはそれぞれ一致せず種々の問題が多いように考えられるので、二三検討した結果を次に示す。

1) 加熱速度の相違による比較

鑄鉄中の Fe₃C と H₂ との間には次式の反応が成立



して CH₄ を生ずることが考えられる。この反応は温度的には 300°C 乃至 A₁ 変態点の間では右に移行し、A₁ 点以上になると反応は左側に移つて 1000°C 附近で CH₄ の分解は完了するものと考えられている。このような反

応が真に鑄鉄中に起るものとするれば常温における鑄鉄は相当量の CH_4 を含有することになる。またこの反応は H_2 定量の際の抽出過程においても同様なことが成立するものと思われるが、抽出ガス中に H_2 の他にこのようにして CH_4 や CO を含むことはその分析精度を低下せしめる原因になることはよく経験するところである。したがってこの反応は可及的に防止することが望ましく、またそのためには加熱炉の温度を事前に定量温度より高温に保持するとともに、炉の熱容量を大きくして試料の加熱速度を速めて A_1 点以下における時間を可及的に短縮することが望ましいと考えられる。

かゝる観点より、以前は加熱用にニクロム炉を使用していたものを熱容量の大きいエレマ炉に改めて、 H_2 値のほぼ等しい3組の白銑試料について比較した結果は Table 2 に示すごとく、熱容量の大きいエレマ炉の方が明らかに CH_4 生成量の少いことがわかつたので以後はエレマ炉を採用することとした。

Table 2. Effect of the heating rate.

| Kind of furnace | CO cc/100g | CH_4 cc/100 g | H_2 cc/100 g |
|-----------------|------------|------------------------|-----------------------|
| Ni-Cr ELEMA | 0.16 | 0.32 | 3.25 |
| | 0.14 | 0.11 | 3.05 |
| " | 0.14 | 0.61 | 2.15 |
| | 0.18 | 0.50 | 1.82 |
| " | 0.15 | 0.35 | 1.28 |
| | 0.11 | 0.30 | 1.32 |

2) 表面仕上げ程度による影響

従来の文献によると、試料の表面研磨はグラインダー仕上げ程度のみでよいといわれている。

筆者等は $10\text{mm}\phi$ 金型に鑄込んだ白銑試料についてグラインダー仕上げのものものと、さらにエメリー O^5 まで仕上げたものについて比較しその結果は Fig. 5 に示すごとく、グラインダー仕上げのものは明らかに高値を示し、その程度も白銑化の度合の低いもの程差が大きく、灰銑にてはその最大を示すことがわかつた。また別にエメリー O^5 と O^2 仕上げとで比較した結果では余り変化が認められないことより、少くとも O^2 程度まで研磨することが望ましいと考えられる。

3) 金型サイズの相違による影響

金型のサイズについても従来より統一性がなく、各自まちまちに $5\sim 15\text{mm}\phi$ のものが使用されている。

筆者等は最適な金型サイズを決定するために同一溶銑よりほとんど同時に $6\text{mm}\phi$, $10\text{mm}\phi$, 10mm 手, 12

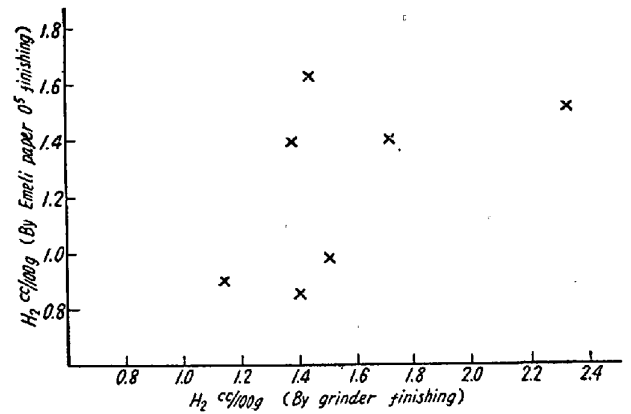


Fig. 5. Effect of surface polishing by vacuum-heating method.

$\text{mm}\phi$ $25\text{mm}\phi$, の5種類の各金型に鑄込んで採取した試料について比較した結果は Fig. 6 に示すごとく、 $25\text{mm}\phi$ では明らかにその中心部に黒鉛の析出を認め、それ以下のものはいずれも肉眼的には完全に白銑化しているように思われるが顕微鏡的にはかなりの相違が認められ、冷却速度の差異がうかがえる。

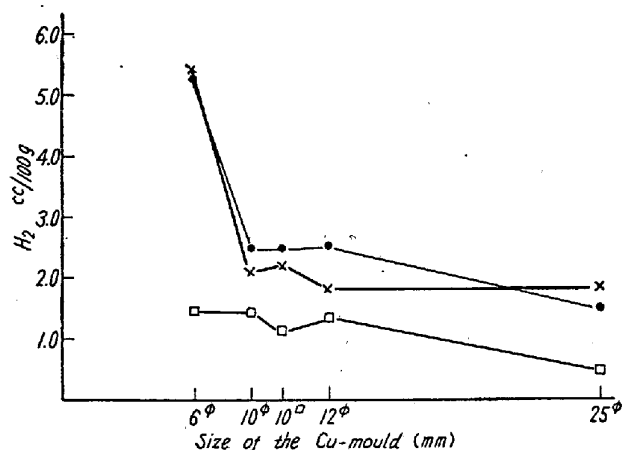


Fig. 6. Effect of size of cu-moulds on vacuum-heating method.

結果的には $6\text{mm}\phi$ のものはきわめて高値を示すことがあり再現性も良好でないが、これは研磨中にしばしばヒケ巣やプロホールを認めることよりしてもうなづかれる。

$10\sim 12\text{mm}\phi$ のものは大体安定した値を示し、 $25\text{mm}\phi$ のものはやや低値を示すことがわかる。また 10mm 手 のものは冷却速度の点においては丸型のものより良いように考えられるが、その隅の部分にプロホールを生じ易いので余り好ましくない。

これらのことより最適な金型としては $10\text{mm}\phi$ のものを使用することとした。

以上の実験結果より鑄鉄の H_2 分析試料採取法ならび

に処理法を次のごとく決定した。

すなわち溶銑より採取の場合は 10mmφ 銅型に鑄込み頭部の凝固と同時にただちに銅型より取出して水銀中に急冷する。つぎに適当な大きさに切断したる後ただちに常温ガス捕集装置に入れて約 95°C に 12 時間保持する。ガスの放出を認めた場合はオールザット分析装置に連結して定量を行つた後、試料を取出して水冷しながらグラインダーで黒皮を削除し、さらにエメリーペーパーを用いて O₂ まで研磨する。アルコール、ベンゾールを用いて脱脂洗滌後はただちに真空加熱法により H₂ の定量を行う。

V. 真空加熱，溶融両法による H₂ 値の比較

クリプトル炉による 3kg 試験溶解鑄鉄について，加熱法は前項に記載した方法により，また溶融法は 1900°C 空焼き，1650°C 定量法によりそれぞれ求めた結果を Fig. 7 に示す。

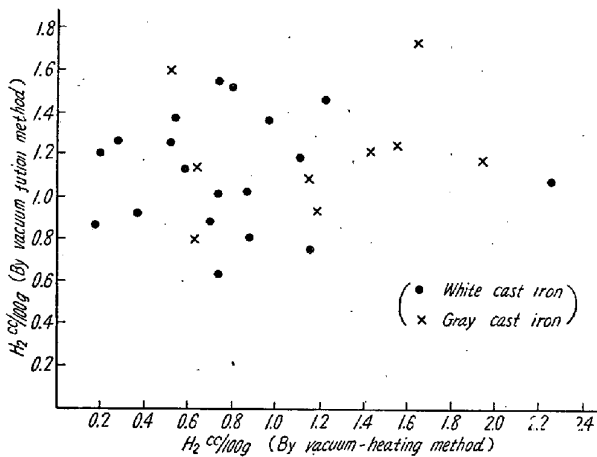


Fig. 7. Comparison of hydrogen value by vacuum-fusion and vacuum-heating method.

今回はクリプトル溶解であつたためにキューボラ溶解のものにくらべて H₂ 値も全般的に低く，高 H₂ 値のものが得られなかつたが結果的には灰銑試料の一部を除いてはそのほとんどが溶融法の方が高値を示すことがわかる。

VI. 溶銑より試料採取法の検討

従来金型鑄込みによる試料採取法は操作が比較的煩雑であるとともに，冷却用に大量の水銀を使用するため衛生的にも思わしくない欠点がある。しかも溶銑中に含まれるガスの絶対値を求めるための便法としてのこの種採取法による誤差程度もはつきりしない。かゝる観点より絶対値に最も近い方法と考えられる真空採取器法を対象にして，金型法の外に石英管吸上法等についても種々

検討を行つた。Fig. 8 に各種採取法の略図を示す。これらの方法により同一溶銑についてほぼ同時に採取した試料をいずれも溶融法により定量した H₂ 値の比較を Table 3 に示す。

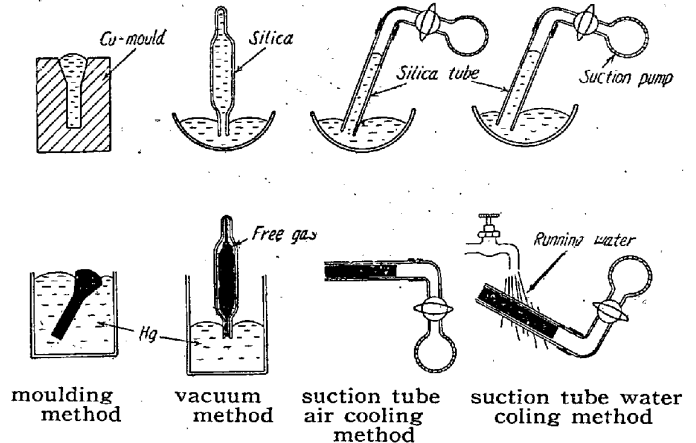


Fig. 8. Outline of sampling.

Table 3. Variation of hydrogen by several sampling.

| Sampling | H ₂ cc/100g | No. | | |
|---------------------------|------------------------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Vacuum silica tube | | 2.46 | 1.40 | 1.85 |
| Cu-moulding | | 2.15 | 1.41 | 0.98 |
| Suction silica tube 10mmφ | | 2.20 | 1.27 | 0.81 |
| " " | (water cool) | | | |
| " " | (air cool) | 1.93 | 1.14 | 0.76 |
| " " | 6mmφ (water cool) | 2.19 | 1.35 | 0.80 |
| " " | " (air cool) | 2.31 | 1.22 | 0.84 |

これによると金型鑄込法，石英管吸上法ともに真空採取器法にくらべてやや低値を示す傾向にはあるが，No. 3 の試料を除いてはいずれも問題にする程の大差なく，簡便法としては充分採用し得ると思われる。No. 3 は真空採取器法のみがきわめて高値を示しているが，これは試料採取の際凝固過程において遊離するガスを完全に捕えて定量し溶融法による結果に加算する方法のため，たまたまこのようなガスの異常放出が認められることがあり，そのために差異を生ずるものである。

石英管吸上法については，6mmφ 管では放冷と水冷とで余り差は認められないが，10mmφ 管では放冷の方がやや低値を示すことがわかる。また分析試料としては白銑化し得る範囲内で直径の大きいものを急冷し，可及的に大重量のものを使用する方が分析精度もまたガス偏析の点においても良いと考えられる。

したがつてこれらのことより 8~10mmφ の不透明石英管で吸上げた後ただちに図示するような状態でその先

端を避けて流水冷却すれば、きわめて簡単にしかも精度再現性も良好な H_2 , O_2 分析試料を採取することができる。なお一度使用した石英管は試片の取外しを上手にやれば再度何回でも使用可能であり、また従来法のごとく大量の水銀を使用しないためきわめて経済的でもある。

VII. 真空溶融法による鑄鉄ガス分析一例

クリプトル炉溶解による鑄鉄を 1650°C 溶融法により求めた O_2 , H_2 , N_2 間の関係を Fig. 9 に示す。これによると O_2 と H_2 とは正比例関係にあり、これに J. E. Hurst の測定結果とよく一致することが認められる。(昭和 31 年 9 月寄稿)

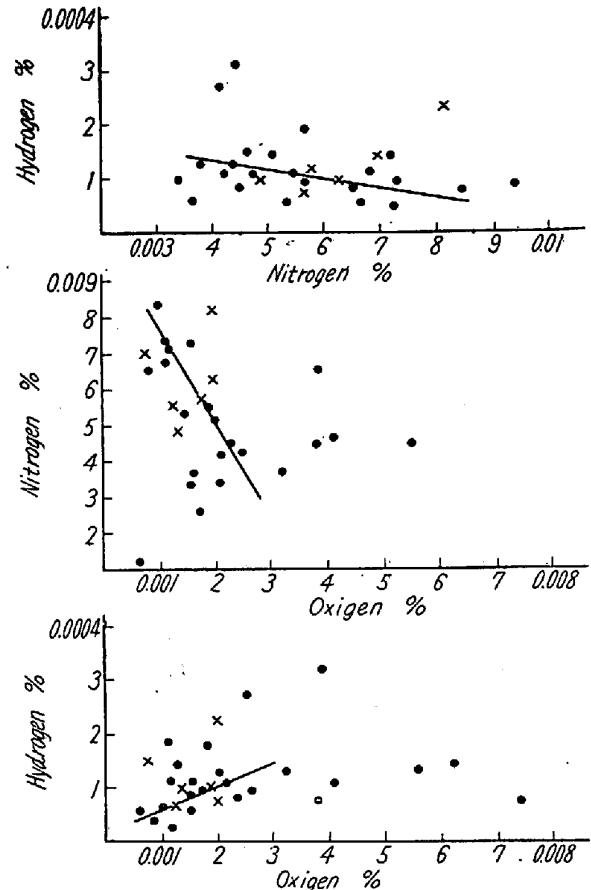


Fig. 9. Relation between O, H, and N_2 by vacuum-fusion method.

新しくきまつた J I S

| | | |
|-------------|---------------|-----|
| G 0303—1954 | 鋼材の検査通則 | 確 認 |
| G 3526—1951 | 輸出鉄丸クギ | 〃 |
| G 3530—1951 | 輸出ガイ装線 | 〃 |
| G 3531—1951 | 輸出電信線 | 〃 |
| G 3532—1954 | 鉄 線 | 〃 |
| G 3533—1954 | バーブドワイヤ | 〃 |
| G 4302—1954 | 耐 熱 鋼 | 〃 |
| G 3523—1957 | 被覆アーク溶接棒心線 | 改 正 |
| G 3503—1957 | 被覆アーク溶接棒心線用線材 | 改 正 |